

51

Int. Cl. 2:

C 08 K 7/22

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

Behördeneigentum

DE 27 10 548 B 1

11

Auslegeschrift 27 10 548

21

Aktenzeichen: P 27 10 548.2-43

22

Anmeldetag: 10. 3. 77

23

Offenlegungstag: —

24

Bekanntmachungstag: 19. 1. 78

25

Unionspriorität:

22 23 31 —

54

Bezeichnung: Lagerstabile härtbare Masse und Verfahren zu deren Härtung

71

Anmelder: Hinterwaldner, Rudolf, 8019 Moosach

72

Erfinder: gleich Anmelder

55

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

DT-OS 20 27 737

DT-OS 17 69 353

In Betracht gezogene ältere Anmeldungen:

DT-OS 25 36 319

DE 27 10 548 B 1

Patentansprüche:

1. Härtbare Masse, bestehend aus

- a) monomeren, oligomeren und/oder polymeren Verbindungen,
- b) einer oder mehreren der Härtung dienenden Komponente(n),

wobei a) und/oder b) mit einer reaktionshindernden Schutzhülle umgeben ist,

- c) einem Schutzhüllensprengmittel und gegebenenfalls
- d) weiteren üblichen Zusätzen,

dadurch gekennzeichnet, daß das Schutzhüllensprengmittel ganz oder teilweise aus Mikrohohlkörpern besteht, die durch üblicherweise auf die Masse aufgebrachte Druck-, Scher-, Rotations- und/oder Torsionskräfte nicht zerstört werden.

2. Masse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die einzelnen Mikrohohlkörper ein 1- bis 3fach größeres Volumen als die Schutzhüllen aufweisen.

3. Verfahren zum Härten der Masse gemäß Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man auf die Masse Druck-, Scher-, Rotations- und/oder Torsionskräfte zur Einwirkung bringt und durch den dabei entstehenden Mahl- und Reibeffekt der stabilen Mikrohohlkörper die Schutzhüllen mindestens teilweise zerstört.

Gegenstand der Erfindung ist eine lagerstabile, härtbare Masse, bestehend aus

- a) monomeren, oligomeren und/oder polymeren Verbindungen,
- b) einer oder mehreren der Härtung dienenden Komponente(n),

wobei a) und/oder b) mit einer reaktionshindernden Schutzhülle umgeben ist,

- c) einem Schutzhüllensprengmittel und gegebenenfalls
- d) weiteren üblichen Zusätzen,

dadurch gekennzeichnet, daß das Schutzhüllensprengmittel ganz oder teilweise aus Mikrohohlkörpern besteht, die durch üblicherweise auf die Masse aufgebrachte Druck-, Scher-, Rotations- und/oder Torsionskräfte nicht zerstört werden.

Reaktive Zwei- und Mehrkomponentenmassen sind in der Praxis hinreichend bekannt. Darunter versteht man im allgemeinen Systeme, bei denen die miteinander reagierenden Verbindungen getrennt abgepackt gelagert werden und erst kurz vor der Anwendung, z. B. durch Zusammenmischen dieser Komponenten, zur Reaktion gebracht werden. Es ist weiterhin bekannt, daß solche reaktiven Zwei- und Mehrkomponentenmassen zu hochwertigen Werkstoffen, Bindemitteln u. dgl. aushärten bzw. polymerisieren können, die allgemein geschätzt sind. Jedoch besitzen diese Zwei- und Mehrkomponentensysteme noch eine Reihe markanter Nachteile, die einem verstärkten Einsatz in vielen Bereichen der Technik und des Handwerks außerordentlich hinderlich sind. Die Nachteile sind u. a. folgende:

– kritische Mischungsverhältnisse,

- Mischfehler,
- kurze oder zu lange Topf- und Verarbeitungszeiten,
- größere Mischungsansätze liefern starke exotherme Reaktionen,
- zu lange Härtingszeiten,
- aufwendige und/oder kostspielige Zwei- und Mehrkomponenten-Dosier- und -Mischeinrichtungen,
- physiologische Bedenklichkeiten bei vielen reaktiven Stoffen.

Es hat in den letzten Jahren nicht an Anstrengungen gefehlt, um diese Nachteile durch die Entwicklung von Eintopf- bzw. Einkomponentensystemen mit analogen Eigenschaften abzulösen. Auf einzelnen Gebieten führten diese Bemühungen zu einem partiellen Erfolg, was insbesondere für die durch Luftfeuchtigkeit reaktivierbaren Einkomponentensysteme auf der Grundlage von Silikonkautschuk, Polyurethan und Polysulfid zutrifft. Jedoch lassen sich aus unterschiedlichen Gründen viele Zwei- und Mehrkomponentensysteme nicht in feuchtigkeitshärtende Systeme umformulieren. Unabhängig davon haben feuchtigkeitshärtende Systeme u. a. die Nachteile, daß die Vulkanisations- und Härtungsgeschwindigkeiten sehr langsam (mehrere Tage) und diese wiederum von der Schichtstärke und/oder von der relativen Luftfeuchtigkeit der Umwelt abhängig sind.

In jüngerer Zeit wurde deshalb in verstärktem Umfang versucht, diese und andere Nachteile in der Weise zu lösen, daß wenigstens einer der Reaktanten und/oder Reaktionsinitiatoren in reaktionshindernden Schutzhüllen vorliegt. Die Umhüllung mit chemisch inerten Wandmaterialien erfolgt entweder in einer flüssigen oder festen Phase, wobei man sich aber heute vorzugsweise bekannter Verkapselungstechnologien, insbesondere der Mikroverkapselungstechnologien bedient, um zu rieselfähigen Produkten von kleiner Krongröße zu kommen. Deshalb wird nachstehend der Einfachheit halber vorzugsweise von Mikrokapseln und mikroverkapselten Stoffen gesprochen, wenngleich damit ganz allgemein Schutzhüllen zu verstehen sind.

Zur Erzielung einer temporär wirksamen Reaktionshinderung müssen die Schutzhüllen eine Vielzahl von Forderungen erfüllen, wodurch für den Einsatz von mikroverkapselten Stoffen neue Parameter geschaffen werden. Diese neuen Parameter entstehen dadurch, weil die Schutzhüllen bzw. Wandmaterialien je nach Einsatzzweck u. a.

- chemisch inert gegenüber der inneren und der äußeren Phase,
- diffusionsdicht,
- bruchfest, elastisch bzw. flexibel und/oder temperaturstabil

sein müssen.

Damit die Schutzhüllen bzw. Wandmaterialien der Mikrokapseln die obigen und andere Forderungen erfüllen können, werden sie unterschiedlichen Nachbehandlungen unterworfen. Diese Nachbehandlungen der Mikrokapselwände können u. a. aus spezifischen Schrumpfungs- und Härtungsmethoden, aber auch in einem Aufziehen von Sekundärwänden auf die Schutzhüllen oder anderen Manipulationen bestehen. Auf diese Weise lassen sich zwar bruchfeste, diffusionsdichte und

lagerstabile Schutzhüllen schaffen, die aber u. a. den Nachteil besitzen, daß sie bei der Applikation von Massen, in denen sie enthalten sind, schwer aufbrech- und zerstörbar sind. Dies gilt in besonderem Maße für Kapselspektren $< 600 \mu\text{m}$, vorzugsweise $< 300 \mu\text{m}$. Gerade bei kleinen Mikrokapselgrößen reichen oftmals nicht einmal stark überhöhte Drücke und/oder Scherkräfte aus, um sie zu zerstören. Ferner stehen der Praxis keine einfachen Hilfsmittel und Vorrichtungen zur Verfügung, die in der Lage sind, so hohe Drücke zu erzeugen, um die Schutzhüllen zu brechen. Ganz abgesehen davon, daß dabei die Werkzeuge, Werkstoffe u. dgl. stark deformiert und beschädigt werden können.

Ein weiterer Nachteil ist beim Herstellen und Lagern von solchen Massen gegeben, die mikroverkapselte Stoffe enthalten. Dies gilt insbesondere für Massen, die auf Systemen von hoher Viskosität, Thixotropie und/oder hohem Füllgrad, insbesondere mit körnigen und/oder spitzigen Füllmaterialien, basieren. Denn die beim Mischvorgang auftretenden und oftmals notwendigen Scherkräfte sind so groß, daß sie zumindest partiell Schutzhüllen sprengen und die dann ausfließenden reaktiven Stoffe unerwünschte vorzeitige Reaktionen initiieren können. Beim Lagern von insbesondere mit spezifisch schweren Füllstoffen gefüllten Massen sind analoge partielle Kapselzerstörungen zu beobachten, weil das hohe Eigengewicht der Masse permanent auf die Schutzhüllenwände drückt und dessen Druckfestigkeitswert übersteigt.

Die vorstehend beschriebenen und andere weitere Nachteile der bekanntgewordenen Einkomponentensysteme, in denen mikroverkapselte reaktive Stoffe enthalten sind, lassen sich im wesentlichen in folgenden markanten, negativen Charakteristika zusammenfassen:

1. Infolge hoher Friktionen, Temperaturen und/oder dergleichen entsteht beim Einarbeiten von Mikrokapseln in eine Mischung zumindest partieller Mikrokapselbruch.
2. Beim Lagern von Massen, die mit spezifisch schweren Füllstoffen gefüllt sind, tritt infolge des hohen Eigengewichtes Kapselbruch auf.
3. Die zeit- und temperaturabhängigen mechanischen und/oder physikalischen Kräfte an der Applikationsstelle reichen vielfach nicht aus, um zu einer noch vertretbaren Mikrokapselsprengungsquote zu kommen.

In der deutschen Offenlegungsschrift 26 26 603 sind Polysulfidmassen beschrieben, die mikroverkapselte Vernetzungs- bzw. Vulkanisationsmittel enthalten. Bei diesen Vulkanisationsmitteln handelt es sich um bekannte Stoffe, wie Bleidioxid, Mangandioxid, Zinkperoxid, Cumolhydroperoxid u. dgl. Solche mikroverkapselte Vulkanisationsmittel enthaltende Polysulfidmassen sind einkomponentig und sollen die Applikation an der Verarbeitungsstelle erleichtern. Durch die homogene Verteilung des Vulkanisationsmittels in einer reaktionshindernden Schutzhülle soll sichergestellt sein, daß die aktivierten Massen in Baudehnungsfugen Vulkanisate liefern, die im Vergleich zu den heute bekannten 2-Komponenten-Systemen früh beanspruchbar sind. Aus der Schrift geht weiterhin hervor, daß die Mikrokapselgröße nicht $< 400 \mu\text{m}$, vorzugsweise nicht $< 600 \mu\text{m}$, sein darf, da zu kleine Mikrokapseln schwer zerstörbar sind. Ferner sind diese Dichtungsmassen mit einem etwa 10- bis 20%igen Überschuß an Vernetzungs- bzw. Vulkanisationsmitteln zu versehen, damit alle SH-Gruppen des Polysulfidpolymers oxidiert

werden. Zu große Mikrokapseln dagegen haben einen ungünstigen Verteilungsgrad des Härters bzw. Vulkanisationsmittels in der Masse und können beim Einmischen in die Masse bereits partiell zerstört werden. Da die Zerstörungsquote beim Mischprozeß nicht kalkulierbar ist, ist nach diesem Verfahren die Qualität solcher Massen dem Zufall überlassen. Die Aktivierung selbst erfolgt in einer Aktivierungsvorrichtung. Diese Aktivierungs- und Zerstörungsvorrichtung besteht aus einem Zerhacker und einer Transportschnecke, die hinter der Ausspritzdüse einer Spritzpistole angeordnet ist. Die Praxis zeigte aber nun, daß eine solche mechanische Vorrichtung nicht ausreicht, um eine hohe Kapselzerstörungsquote zu erzielen. Sie liegt durchschnittlich $< 60\%$. Um reproduzierbare Vulkanisate mit gleichbleibenden Eigenschaftswerten zu erhalten, ist aber eine Kapselzerstörungsquote $> 80\%$, insbesondere $> 90\%$, erforderlich. Ein weiterer wirtschaftlicher Nachteil ist durch den bevorzugten Einsatz von Mikrokugeln $< 400 \mu\text{m}$ gegeben. Da aber mit den heute bekannten Mikroverkapselungstechnologien bei der Mikroverkapselung solcher Vulkanisationsmittel in erheblichem Maße auch Mikrokapseln mit einer Korngröße $< 400 \mu\text{m}$ anfallen, die nicht verwertet werden können, wird zusätzlich das wirtschaftliche Ergebnis negativ beeinflusst.

In der deutschen Offenlegungsschrift 25 36 319 werden zum ersten Mal neue Wege beschrieben, wie solche mikroverkapselte Stoffe enthaltende härtbare Massen hergestellt, aktiviert und angewendet werden können. Die Lehre dieser Erfindung basiert auf der Erkenntnis, daß in diese Massen anorganische und/oder organische Mikrohohlkörper eingearbeitet werden, die dabei folgende Funktionen bzw. Aufgaben übernehmen:

1. Eine nicht näher definierbare Schutzfunktion gegenüber den Mikrokapseln während der Herstellung.
2. Die Aktivierung dieser Reaktionssysteme erfolgt dadurch, daß die auf die Massen aufgebracht mechanischen und/oder physikalischen Kräfte die Mikrohohlkörper zerstören und mit den dabei entstehenden kantigen und spitzigen Zerstörungsprodukten die Mikrokapselwände gebrochen und/oder gesprengt werden.

Die Praxis zeigte nun, daß mit solchen Massen bereits eine Vielzahl von vereinfachten Applikationsproblemen lösbar und innovierbar sind. Jedoch gibt es auf der anderen Seite Anwendungsfälle, in denen kantige und/oder spitzige Mikrohohlkörperzerstörungsprodukte hinderlich sind, weil sie

- a) raue Oberflächen und/oder
- b) veränderte Endeigenschaften

in den durchgehärteten bzw. durchvulkanisierten Endprodukten liefern. Dies gilt im besonderen Maße dann, wenn die Mikrohohlkörper als Füllstoff dem Endprodukt gleichzeitig ein niedriges spezifisches Gewicht verleihen sollen.

Ziel der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von solchen verbesserten härtbaren Massen, die durch reaktionshindernde Schutzhüllen inaktivierte Reaktanten enthalten, die die vorstehenden Nachteile nicht aufweisen, sowie deren Herstellung, Aktivierung und Anwendung.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung wird dadurch gelöst, daß die lagerstabile, härtbare Masse, bestehend aus

- a) monomeren, oligomeren und/oder polymeren Verbindungen,
- b) einer oder mehreren der Härtung dienenden Komponente(n),

wobei a) und/oder b) mit einer reaktionshindernden Schutzhülle umgeben ist,

- c) einem Schutzhüllensprengmittel und gegebenenfalls
- d) weiteren üblichen Zusätzen,

als Schutzhüllensprengmittel ganz oder teilweise Mikrohohlkörper enthält, die durch üblicherweise auf die Masse aufgebrachte Druck-, Scher-, Rotations- und/oder Torsionskräfte nicht zerstört werden. Diese stabilen Mikrohohlkörper sind erfindungsgemäß einerseits »Schutzstoffe« während der Herstellung und Lagerung von solchen Massen und andererseits bei der Applikation Schutzhüllensprengmittel. Die stabilen Mikrohohlkörper sind ferner Füllstoffe, die den erfindungsgemäßen Massen niedrige spezifische Gewichte verleihen.

Durch das Aufbringen von mechanischen und/oder physikalischen Kräften vor, während und/oder nach der Applikation auf die erfindungsgemäßen Massen übernehmen die stabilen Mikrohohlkörper durch die entstehenden dynamischen Bewegungen die Funktion als Schutzhüllensprengmittel allein oder in Verbindung mit den anderen üblichen Zusätzen, indem sie als Mahl- und Reibkörper analog dem Mahlprinzip einer Kugelmühle wirken. Da die stabilen Mikrohohlkörper gegenüber den auf die erfindungsgemäßen härtbaren Massen aufgebrachten mechanischen und/oder physikalischen Kräften stabil sind, werden die Eideigenschaften der gehärteten Massen nicht verändert.

Durch die dynamischen Bewegungen der erfindungsgemäßen härtbaren Massen mit einem Gehalt an Mikrohohlkörpern vor, während oder nach deren Applikation wird die Schutzfunktion der Mikrohohlkörper in eine Schutzhüllensprengfunktion umgewandelt und durch dabei entstehende Mahl- und Reibwirkungen die Schutzhüllen gesprengt und der geschützte Inhaltstoff freigesetzt, wodurch eine vorgegebene Reaktion initiiert wird.

Die stabilen Mikrohohlkörper gemäß vorliegender Erfindung können aus anorganischen und/oder organischen Stoffen hergestellt sein. Sie besitzen vorzugsweise eine Hohlkugelform.

Die anorganischen Mikrohohlkörper können u. a. aus Glas, geblähten und/oder expandierten mineralischen Füllstoffen, wie Flugasche, Perlite, Silikate, z. B. Calcium-, Magnesium-, Borsilikate u. dgl., hergestellt werden. Die organischen Mikrohohlkörper bestehen aus Kunststoffen, wie Duroplaste, z. B. Amino- und Phenoplaste. Der Hohlraum der Mikrohohlkörper kann erforderlichenfalls mit inerten Gasen, wie z. B. Stickstoff, gefüllt sein.

Die Korngrößen der stabilen Mikrohohlkörper können in weiten Grenzen variieren, und ihre Durchmesser sind $< 3000 \mu\text{m}$, insbesondere $< 1500 \mu\text{m}$. Sie besitzen ferner niedrige Schüttgewichte und niedrige spezifische Gewichte, wie vorzugsweise $< 1,0 \text{ g/cm}^3$, insbesondere $< 0,8 \text{ g/cm}^3$, vor allem niedriger als das spezifische Gewicht der Massen, in denen sie enthalten sind. Die Zusatzmengen an Mikrohohlkörpern können ebenfalls in weiten Grenzen variieren und liegen vorzugsweise zwischen 0,5 und 700 Gewichts-% — bezogen auf die ungefüllten Basisrohr-

stoffe. Der Gehalt an stabilen Mikrohohlkörpern ist weiterhin abhängig vom Gehalt an Mikroapseln, von der notwendigen Schutzfunktion, dem Füllstoffgehalt, der notwendigen Schutzhüllensprengkapazität und den geforderten Eigenschaften der Endprodukte. Jedoch sollten die erfindungsgemäßen mikroverkapselte Stoffe enthaltenden härtbaren Massen mindestens einen Mikrohohlkörpergehalt zwischen 1 und 100, vorzugsweise zwischen 3 und 70 Gewichts-% — bezogen auf die ungefüllten Grundstoffe — aufweisen.

Die erfindungsgemäßen Massen können auf anorganischer, metallorganischer und/oder organischer Grundlage aufgebaut sein. Sie können in flüssiger, pastöser, thixotroper, halbfester und/oder fester Form vorliegen. Als anorganische monomere, oligomere bzw. polymere Verbindungen eignen sich u. a. hydraulisch abbindende Massen, Zemente, wie Portland-, Tonerdeschmelzzement; Gips, Anhydrite, Magnesit, Kalk, Silikate, wie Wasserglas. Zu den metallorganischen Systemen gehören u. a. silicium- und/oder titanorganische Verbindungen, wie Organosiloxane, Silikonharze, Silikonkautschuke, Alkyltitanate. Für die reaktivierbaren Einkomponentenmassen auf monomerer, oligomerer und/oder polymerer organischer Grundlage eignen sich alle reaktiven Verbindungen, die durch Polymerisations-, Polykondensations- und/oder Polyadditionsreaktionen vernetzte polymere und/oder elastomere Verbindungen liefern. Hierzu gehören u. a. vulkanisierbare natürliche und/oder synthetische Kautschuk- und Elastomersysteme, wie Butadien-Acrylnitril-Mischpolymerisate, Butadien-Styrol-Mischpolymerisate, Polysulfide; Amino- und Phenoplaste, wie Harnstoff-, Melamin-, Phenol- und/oder Resorcin-Aldehyd-Kondensate; Vinyl- und/oder Diengruppen enthaltende Verbindungen, wie Acryl- und/oder Methacrylsäure, deren Ester, Amide, Nitrile und deren andere Derivate, Styrol und seine Derivate, ungesättigte Polyesterharze; Epoxidverbindungen und Polyepoxide, wie aromatische, aliphatische und cycloaliphatische Epoxidharze, Glycidylester, Glycidyläther; Polyurethane und sonstige isocyanatvernetzbare Systeme; Polyamine, Polyamide, Polyimine, Polyimide und deren Derivate u. dgl.

Unter dem Begriff »der Härtung dienende Komponente« sind z. B. Reaktionsinitiatoren für die einzelnen Vulkanisations-, Polymerisations-, Polykondensations- und/oder Polyadditionssysteme, also ganz allgemein reaktive Verbindungen zu verstehen, die Reaktionen initiieren können. Hierzu gehören neben Coreaktanten u. a. Härter, wie z. B. Polyamine, Polyamidoamine; bekannte Radikalbildner, wie Peroxide, Hydroperoxide, Persäure, deren Derivate und Salze; Oxidationsmittel, wie Bleidioxid, Mangandioxid; Isocyanate und deren Derivate; Mercaptane und Mercaptoverbindungen.

Ferner fallen unter diese Komponenten gemäß vorliegender Erfindung auch Lösemittel, die durch Anquellen und/oder Anlösen von physikalisch abbindenden Systemen zur Reaktivierung trockener Filme eingesetzt werden können.

Zu den Reaktionsbeschleunigern als der Härtung dienende Komponente zählen solche Verbindungen, die leicht Elektronen abgeben und dadurch Aufgaben, wie z. B. beschleunigter Peroxidzerfall, übernehmen können. Hierzu gehören vor allem Schwermetallsalze, Amine, Amide, Imine, Imide, Mercaptane, Azokörper u. dgl. sowie auch Katalysatoren u. dgl.

Auch Hilfsmittel gehören hierher, sofern diese während der Lagerung inaktiv bleiben müssen, weil sie z. B. verdampfen und/oder mit anderen Stoffen

reagieren können. Denn sie sollen erst während und/oder nach der Applikation den Massen modifizierende Eigenschaften verleihen. Solche Stoffe können u. a. Konservierungsmittel, Hydrophobierungsmittel, Abbindeverzögerer und/oder Beschleuniger für hydraulisch abbindende Massen, Netzmittel, Verlaufmittel u. dgl. sein.

Mit vorliegender Erfindung wird es möglich, daß unter normalen Bedingungen nicht beherrschbare Reaktionsabläufe von hochreaktiven Stoffen, z. B. infolge zu kurzer Topf- und Verarbeitungszeiten, durch die temporär wirksame Schutzhülleninaktivierung formulier- und applizierbar werden. So lassen sich u. a. erfindungsgemäß härtbare Massen herstellen, die auch bei Temperaturen unter 0°C reaktivierbar sind und aushärten.

Die härtbaren Massen mit einem Gehalt an mikroverkapselten reaktiven Stoffen gemäß der Erfindung sind so aufgebaut, daß sie während der Herstellung und/oder Lagerung inaktiv bleiben. Welche der reaktiven Stoffe aus einem System durch Schutzhüllen temporär inaktiviert werden sollen, damit sie den anderen Reaktanten untergemischt werden können, ist abhängig von der Verkapselungstechnologie, der Applikationsart und der Wirtschaftlichkeit. Vorzugsweise liegen solche reaktiven Stoffe in Schutzhüllen vor, die in geringeren Mengen in einem System enthalten sind. Deshalb werden für einige der härtbaren Massen oft die die Härtung bewirkenden Komponenten, vorzugsweise die Reaktionsinitiatoren und/oder Reaktionsbeschleuniger, mikroverkapselt eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen Massen lassen sich durch weitere Zusätze modifizieren. Geeignete Zusatzstoffe sind u. a. Weichmacher, Öle, Teere, Asphalte, Bitumina, Lösungsmittel, Farbstoffe, Pigmente, Thixotropiermittel, anorganische und/oder organische Füllstoffe und Fasern. Ferner können ihnen Stabilisatoren und/oder Inhibitoren zugesetzt werden.

Die in den erfindungsgemäßen Massen eingesetzten Mikrohohlkörper, Mikrokapseln und/oder Füllstoffe können zusätzlich mit Haftbrücken bildenden Stoffen, wie Silanen, Chromkomplexen überzogen sein, um u. a. an den Grenzflächen verstärkte Verbunde zu erreichen. Sie können aber zur Inaktivierung gegenüber Chemisorptionsvorgängen mit Stoffen, wie Fettsäuren, Fettsäureestern oder mit reibwertverbessernden Stoffen, wie Fluorkohlenwasserstoffen, Graphit u. dgl., gecoatet sein.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Massen sind alle die Mischaggregare geeignet, die während des Mischvorgangs keine zu hohen Scherkräfte und/oder Friktionen in dem Mischgut entwickeln. Hierzu gehören u. a. Planetenmischer, Trommelmischer, Schneckenmischer.

Bei der Herstellung von Massen mit hohen Viskositäts- und/oder Thixotropiewerten, insbesondere dann, wenn kantige und/oder spitzige Füllstoffteilchen vorhanden sind, ist besondere Sorgfalt erforderlich. Es hat sich als sehr vorteilhaft erwiesen, wenn die Mikrokapseln entweder vor dem Einmischen mit einem flüssigen Zusatzstoff benetzt und/oder bei flüssigen monomeren, oligomeren und/oder polymeren Substanzen als erster Bestandteil eingearbeitet wurden. Daraufhin hat der Zusatz der Mikrohohlkörper zu erfolgen.

Bei der Herstellung und der anschließenden Lagerung der erfindungsgemäßen härtbaren Massen übernehmen die stabilen Mikrohohlkörper insbesondere dann eine Schutzfunktion, wie überraschenderweise gefunden

wurde, wenn ihre Hohlkörpergröße etwa gleich oder größer als die durchschnittliche Mikrokapselgröße ist. Die erfindungsgemäße Schutzfunktion der Mikrohohlkörper gegenüber den Mikrokapseln beruht darauf, daß sie einerseits als Abstandhalter und andererseits als Puffer bzw. »Adsorbens« gegenüber den eigenstatistischen Kräften, z. B. Eigengewicht, insbesondere bei hohen Gehalten an spezifisch schweren Füllstoffen, wirken. Zu der Schutzfunktion trägt u. a. die stabile Hohlkugelform und das niedrige spezifische Gewicht bei. Gleichzeitig sind die Mikrohohlkörper gute Sedimentationsverhinderer und/oder -verzögerer in den erfindungsgemäßen härtbaren Massen, wodurch zusätzlich die Anhäufung von Mikrohohlkapseln unterbunden wird.

Diese erfindungsgemäße Schutzfunktion der Mikrohohlkörper bei der Herstellung und Lagerung der erfindungsgemäßen härtbaren Massen zeigt allein ein Vergleich beim Einsatz von Glasperlen in gleicher Größe und gleichem Volumen. Die Mikrokugeln aus Glas besitzen Schüttgewichte von 1,3 bis 2,5 g/cm³. Beim Einsatz dieser Mikrokugeln tritt bereits beim Mischen in einer Mischvorrichtung partielle Kapselzerstörung ein, und die ausgetretenen Reaktanten bzw. Härter initiieren bereits Polymerisationsvorgänge. Der technische Fortschritt dieser erfindungsgemäßen Schutzfunktion wird zusätzlich noch dadurch charakterisiert, wenn in je einer mit kantigen und spitzigen Füllstoffen hochgefüllten, hochreaktiven Masse nur Glasperlen oder nur Mikrohohlkörper gleicher Größe und gleicher Volumenanteile in einer so vorsichtigen Weise eingemischt werden, daß bei dieser Manipulation noch kein Kapselbruch entsteht. Werden diese Massen normalen Lagerbedingungen unterworfen, läßt sich folgendes beobachten:

Die Masse, die nur Glasperlen enthält, zeigt bereits nach 12stündiger Lagerung harte Polymerisationsnester und ist nach 48 Stunden durchgehärtet. Die Masse mit Mikrohohlkörpern zeigt dagegen, wie überraschenderweise gefunden wurde, nach 6monatiger Lagerung unveränderte rheologische Eigenschaften, wie am Tage der Herstellung. In einem zusätzlichen Vergleich wurde die gegebene Gewichts Differenz, die aus den unterschiedlichen spezifischen Gewichten der Glasperlen und Mikrohohlkörper resultiert, in der Mikrohohlkörper enthaltenden Masse dadurch ausgeglichen, indem auf die Masseoberfläche ein Stempel mit dem Differenzgewicht aufgesetzt wurde. Nach 6monatiger Lagerung waren auch an dieser Masse keine rheologischen Eigenschaftsveränderungen noch Polymerisationsnester zu ermitteln.

Ein weiteres Ziel der Erfindung ist ein Verfahren zum Aktivieren, Härten und/oder Beschleunigen der härtbaren Massen vor, während und/oder nach dem Applizieren. Hierbei übernehmen und lösen die stabilen Mikrohohlkörper eine weitere erfindungsgemäße Aufgabe in der Form, daß sie beim Aufbringen und/oder in Gegenwart von mechanischen und/oder physikalischen Kräften in den härtbaren Massen als Mahl- und/oder Reibkörper, analog dem Mahlprinzip einer Kugelmühle, wirken. Durch diesen Mahl- und Reibvorgang in der Masse werden die Schutzhüllen gesprengt, die umhüllten Stoffe freigesetzt, wodurch die Reaktion initiiert wird. Um nun hohe Kapselstreuungs- und Kapselkapazitäten zu schaffen, werden vorzugsweise Mikrohohlkörpergemische eingesetzt, deren Korngrößenspektren denen der Mikrokapseln angepaßt sind.

Das Aktivierungsverfahren beruht im wesentlichen

darauf, daß beim Aufbringen und/oder in Gegenwart von mechanischen und/oder physikalischen Kräften die härtbaren Massen bewegt werden und die stabilen Mikrohohlkörper unter dieser Dynamik durch Mahlen und Reiben die Schutzhüllenwände brechen und sprengen. Dieser vorherrschende »Kugelmühleneffekt« wird zusätzlich durch gegebenenfalls in der Masse vorhandene harte und spezifisch schwere Füllstoffpartikeln unterstützt. Die mechanischen und/oder physikalischen Kräfte können u. a. durch Druck, Scheren, Rotation und/oder Torsion erzeugt werden. Druckkräfte entstehen vorzugsweise durch Pressen, Spachteln, Stampfen oder Schlagen. Scherkräfte entstehen vorzugsweise beim Röhren solcher Massen in hochtourigen Homogenisiermaschinen, Mühlen, Extrudern, Knetern u. dgl. Rotations- und/oder Torsionskräfte sind vorzugsweise dann vorherrschend, wenn die Massen mit Drücken in eine turbulente Strömung versetzt werden oder in die Massen Elemente mit Gewinden eingedreht werden.

Durch die zusätzlich entstehenden Friktionen wird die Aktivierung begünstigt und beschleunigt. Ganz allgemein können alle mechanischen Zerstörungsvorrichtungen die erfindungsgemäßen Aktivierungsfunktionen der stabilen Mikrohohlkörper in den härtbaren Massen zusätzlich unterstützen, wodurch sichergestellt wird, daß eine sehr hohe Kapselzerstörungsquote erreicht wird.

Um ungefüllten oder mit weichen Füllstoffen gefüllten härtbaren Massen eine ausreichende Aktivierungskapazität zu verleihen, sind mindestens 5 Gewichts-% an stabilen Mikrohohlkörpern — bezogen auf die monomere, oligomere bzw. polymere Substanz — erforderlich. Sind dagegen zusätzlich kantige und/oder spitzige Füllstoffpartikelchen in der härtbaren Masse zugegen und wird eine niedrige Aktivierungskapazität gefordert, ist ein Mindestgehalt von 1 Gewichts-% an stabilen Mikrohohlkörpern — bezogen auf die monomere, oligomere bzw. polymere Substanz — ausreichend.

Ein weiteres Ziel der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen härtbaren Masse in vielen Bereichen der Technik, der gewerblichen Wirtschaft, des Handwerks, der Heimwerker u. dgl.

Die erfindungsgemäßen härtbaren Massen können in ihren Zusammensetzungen, Reaktivitäten, Aktivierbarkeiten, rheologischen Eigenschaften und technischen Werten in aus- und durchgehärtetem Zustand den jeweiligen spezifischen Verarbeitungstechnologien und/oder Verwendungszwecken angepaßt werden. Es lassen sich aber auch universellere härtbare Massen für mehrere Anwendungsbereiche bereitstellen.

Die erfindungsgemäßen härtbaren Massen sind abgepackt in Tuben, Kartuschen, Dosen, Hobböcks u. dgl. über mehrere Monate lagerfähig. Die erfindungsgemäßen Massen können für Klebe-, Haft-, Dicht-, Spachtel-, Füll-, Stampf- und/oder Überzugszwecke eingesetzt werden.

Ferner sind die erfindungsgemäßen aktivierbaren härtbaren Massen für den Modell- und/oder Werkzeugbau und für die Herstellung von Preß-, Hohl- und/oder Spritzkörpern geeignet.

Sind die erfindungsgemäßen Massen u. a. auf der Grundlage von Duroplasten aufgebaut, liefern ihre Aushärtungsprodukte relativ hohe mechanische Festigkeiten, gute Dimensionsstabilitäten, relativ dichte Gefüge und sind vorzugsweise dann manuell und maschinell mit Zerspanungswerkzeugen bearbeitbar,

wenn der Mikrohohlkörperanteil hoch und der Gehalt an harten, grobkörnigen Füllstoffen gering ist.

Mit den erfindungsgemäßen härtbaren Massen kann eine Vielzahl von Werkstoffen und/oder Substraten miteinander und untereinander verbunden, gedichtet, gespachtelt und/oder überzogen werden. Beim Einsatz als Stampf- und/oder Füllmasse lassen sich Hohlräume, wie Löcher, Lunker u. dgl. ausfüllen. Die Werkstoffe und/oder Substrate können u. a. Metalle, wie Stahl, Eisen, Aluminium, Kupfer; anorganische Materialien, wie Steine, Beton, Glas, Keramik; Elastomere; Kunststoffe, wie Thermoplaste, Duroplaste; Holz- und Holzwerkstoffe; Kunststoffolien, Kunststofflamine; textile Materialien, Papier, Karton u. dgl. sein.

Derartige Aufgaben zum Verbinden, Dichten, Spachteln, Überziehen und/oder Füllen sind in vielen technischen Bereichen der Forschung, Industrie, des Handwerks und der Heimwerker vorhanden. Hierzu gehört u. a. das Baugewerbe mit Hoch- und Tiefbau, sowie Innenausbau; Holz- und kunststoffverarbeitende Industrie, Fahrzeug- und Flugzeugbau, Maschinen- und Apparatebau, Elektrotechnik, Modell- und Werkzeugbau, ferner viele Gebiete des Handwerks, wie Elektro- und Sanitär-Installationen, Montage und Reparatursektor u. dgl.

Eine besondere Anwendungsform der erfindungsgemäßen Massen ist die Verwendung als aktivierbarer Kleb-, Dicht- und/oder Spachtelstoff für Montage- und/oder Reparaturzwecke. So lassen sich beispielsweise mit einer solchen erfindungsgemäßen Klebmasse Befestigungselemente, wie Schrauben, Ankerstangen, ohne zusätzliche mechanische Befestigungsmittel in Bohrlöcher setzen und einkleben. Mit den gleichen Massen lassen sich aber u. a. auch Flansche verkleben und dichten.

Zu einer bevorzugten Anwendungsform gemäß der Erfindung gehört der Einsatz von aktivierbaren härtbaren Massen in den Applikationsfällen, bei denen sie durch spürbare Zerstörungen von Mikrohohlkörpern nicht zusätzlich verdichtet werden, sondern auch im ausgehärteten bzw. ausvulkanisierten Zustand das formulierte, niedrige, spezifische Gewicht beibehalten. Hierzu gehören beispielsweise Klebstoffe, Reaktionsharzmörtel, Dichtungsmassen für das Bauwesen, den Fahrzeugbau, sowie Klebe- und Spachtelmassen.

Zu einer weiteren bevorzugten Anwendungsform gemäß der Erfindung gehört der Einsatz von trockenen Pulvergemischen und/oder Laminaten, die mikroverkapselte reaktive Stoffe, stabile Mikrohohlkörper und/oder andere Zusatzmittel enthalten und durch mechanische Beanspruchungen, wie Druck-, Scher-, Rotations- und/oder Torsionskräfte, aktivierbar sind. Die Pulvergemische können auf anorganischer Basis, wie Zemente, Kalk und/oder auf organischer Bindemittelgrundlage, aufgebaut sein. Bei den Laminaten handelt es sich um organische Polymere und/oder Bindemittel, die beispielsweise unter Druck-, Vakuum und/oder Wärme verarbeitbar sind.

Eine weitere Anwendungsform gemäß dieser Erfindung ist die Verwendung der aktivierbaren härtbaren Massen im Modell- und Werkzeugbau. Hierfür werden u. a. solche erfindungsgemäßen Massen eingesetzt, die z. B. bei Raumtemperatur wenig plastisch, aber bei leicht erhöhter Temperatur, beispielsweise mit Hand, verform-, knet- und aktivierbar und nach ihrer Durchhärtung mit Zerspanungswerkzeugen bearbeitbar werden. Sie sind aber auch für alle anderen Verwendungszwecke geeignet, bei deren Technologie solche Kräfte auftreten,

die zur Aktivierung der Schutzhüllensprengmittel ausreichen.

Eine weitere bevorzugte Verwendung der aktivierbaren Massen gemäß vorliegender Erfindung ist die Herstellung von Preß-, Hohl- und/oder Spritzkörpern. So stehen beispielsweise im Bereich der verstärkten Kunststoffe, vorzugsweise der glasfaserverstärkten Polyester und anderen Duomere und/oder Thermoplaste nicht nur geeignete Technologien, wie Autoklavmethode, Druckvakuumverfahren, Drucksackverfahren, Kalt- und Heißpreßtechniken, zum Verarbeiten der erfindungsgemäßen reaktivierbaren Einkomponentenmassen zur Verfügung, sondern durch die vorgefertigten, flüssigen, pastösen, thixotropen, festen und/oder pulvrigen Einkomponentensysteme bieten sie als Zwischenprodukte, Preßmassen und/oder Prepregs eine Reihe von Vorteilen.

Solche härtbaren Massen gemäß der Erfindung weisen u. a. homogenere Zusammensetzungen, einheitliche Reaktivität, keine Topf- und Verarbeitungszeit auf und sind mehrere Monate lagerfähig.

In der industriellen Technik, im Gewerbe-, Handwerks- und Heimwerkbereich gibt es eine Vielzahl von weiteren Verwendungsmöglichkeiten für die aktivierbaren härtbaren Massen gemäß vorliegender Erfindung, die im einzelnen nicht erörtert werden können.

Gemäß dieser vorliegenden Erfindung werden nicht nur neue und verbesserte aktivierbare härtbare Massen für viele Anwendungs- und Einsatzgebiete bereitgestellt, die nicht mit den geschilderten und anderen Nachteilen behaftet sind, sondern sie weisen eine Reihe zusätzlicher verarbeitungs- und anwendungstechnischer Vorteile auf, die seitens der Praxis seit langem gefordert werden. Diese Vorteile sind in Abhängigkeit der jeweiligen härtbaren Masse u. a. folgende:

- vor, während und/oder nach der Verarbeitung aktivierbare härtbare Masse mit den bekannten Vorteilen einer Zwei- und Mehrkomponentenmasse;

- leichte und unkritische Anwendung, da kein Mischen von Zwei- oder Mehrkomponenten erforderlich ist;
- keine Mischungsfehler;
- leichte und einheitliche Aktivierbarkeit;
- keine Topf- und Verarbeitungszeiten;
- vorprogrammierte Reaktionen, wie Gelier- und Härtingszeiten;
- klebfrei einstellbare Verformungs- und/oder Kneteigenschaften;
- pumpbar;
- einstellbare permanente Viskositäts- und/oder Thixotropiewerte;
- schrumpfungsfreies und/oder schrumpfungsfreies Aus- und Durchhärten;
- Verminderung oder Verhinderung von inneren Spannungen und Rißbildungen;
- gute Lagerstabilitäten der Massen;
- Verringerung und/oder Beseitigung von physiologischen und toxikologischen Bedenklichkeiten und/oder Umweltproblemen beim Einsatz und Verarbeiten von gefährlichen Arbeitsstoffen.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein.

Die in den Beispielen verwendeten Mengenangaben und -verhältnisse beziehen sich im allgemeinen auf das Gewicht.

Beispiel 1

Zum Nachweis der erfindungsgemäßen Schutzfunktionsaufgaben der Mikrohohlkörper bei der Herstellung und Lagerung von mikroverkapselte Stoffe enthaltenen Massen wurden Massen nach Tabelle 1 hergestellt und die einzelnen Bestandteile in einem Planetenmischer homogen gemischt. Die Mischungsansätze Nr. 2 und 3 hatten jeweils die adäquaten Volumenanteile an Glasperlen bzw. Mikrohohlkörpern. Die Zugabe der einzelnen Bestandteile erfolgte in der angegebenen Reihenfolge.

Tabelle 1

| | Mischungs-Nr. 1 | Mischungs-Nr. 2 | Mischungs-Nr. 3 |
|---|-----------------|-----------------|---|
| Rohstoffe | | | |
| UP-Harz ¹⁾ (Gew.-Teile) | 200 | 200 | 200 |
| Peroxid-Mikrokapseln ²⁾ (Gew.-Teile) | 20 | 20 | 20 |
| Kolloidale Kieselsäure (Gew.-Teile) | 2 | 2 | 2 |
| Glasperlen ³⁾ (Gew.-Teile) | — | 80 | — |
| Mikrohohlkörper ⁴⁾ (Gew.-Teile) | — | — | 24 |
| Quarzsand 0,2–0,4 mm (Gew.-Teile) | 500 | 420 | 476 |
| Drehzahl der Mischwerkzeuge | 30 UpM | 30 UpM | 30 UpM |
| Mischzeit | 20 Minuten | 20 Minuten | 20 Minuten |
| Lagertestergebnis | | | |
| a) Polymerisatnester | 8 Stunden | 12 Stunden | keine nach 6 Monaten |
| b) Durchgehärtet | 35 Stunden | 48 Stunden | nach 6 Monaten keine Veränderungen in den Rheologieigenschaften |

¹⁾ Hochreaktives, ungesättigtes Polyesterharz, Viskosität: ca. 1000 cP, Styrolgehalt = 35%, Säurezahl: 25.

²⁾ 40%iges Benzoylperoxid in Phthalatweichmacher, Mikrokapselgröße: < 200 µm.

³⁾ Korngröße: < 250 µm, Schüttgewicht: 2,35 g/cm³.

⁴⁾ Korngröße: < 250 µm, Schüttgewicht: 0,7 g/cm³.

Die vergleichenden Misch- und Lagerungsprüfungen zeigen auf, daß bei den Mischungen 1 und 2 bereits beim Mischvorgang partieller Mikrokapselbruch eintrat und

somit lokale Polymerisationsreaktionen initiierte. Nach 8 bzw. 12 Stunden wurden in den Massen Nr. 1 und 2 harte Polymerisationskerne ermittelt, die nur unter

Druckanwendung zerstörbar waren. Beim Fortsetzen der Lagerungsteste konnte nach 35 bzw. 48 Stunden eine völlige Durchhärtung bzw. Polymerisation der Mischungen Nr. 1 und 2 ermittelt werden. Der Mischungsansatz 3 — gemäß vorliegender Erfindung — zeigte nach 6monatiger Lagerung keine Veränderungen in seinen rheologischen Eigenschaften und war einwandfrei verarbeitbar und aktivierbar.

Beispiel 2

Eine weitere erfindungsgemäße Masse mit Mikrohohlkörpern wurde mit einer solchen mit Glasperlen verglichen, in denen die Zusätze an Mikrohohlkörpern und Glasperlen jeweils in gleichen Volumenteilen zugesetzt wurden, wie in Tabelle 2 aufgeführt.

| | Mischungs-Nr. 1 | Mischungs-Nr. 2a + 2b |
|---|-----------------|-----------------------|
| Rohstoffe | | |
| UP-Harz ¹⁾ (Vol.-Teile) | 200 | 200 |
| Peroxid-Mikrokapseln ²⁾ (Vol.-Teile) | 20 | 20 |
| Kolloidale Kieselsäure (Vol.-Teile) | 2 | 2 |

Tabelle 3

| Lagerteste | Mischungs-Nr. 1 | Mischungs-Nr. 2a | Mischungs-Nr. 2b |
|-----------------------|-----------------|--|------------------|
| Polymerisationsnester | 24 Stunden | 0 nach 6 Monaten | 0 nach 6 Monaten |
| Durchgehärtet | 56 Stunden | nach 6 Monaten zeigten die Massen 2a und 2b keine Veränderung in den rheologischen Eigenschaften | |

Auch dieser vergleichende Lagertest zeigt auf, daß die erfindungsgemäßen Schutzfunktionsaufgaben der Mikrohohlkörper in den härtbaren Massen gegenüber den Glasperlen charakteristisch sind.

Beispiel 3

Folgende 2 härtbare Spachtelmassen für Karosserien wurden hergestellt:

Spachtelmasse 1

| | |
|----------------|---|
| 100 Gew.-Teile | UP-Harz ¹⁾ |
| 5 Gew.-Teile | Titandioxid-Farbpaste in Weichmacher |
| 2 Gew.-Teile | mikroverkapseltes N,N-Dimethyl-p-toluidin, 50%ig in Phthalatweichmacher, Korngröße < 100 µm |
| 10 Gew.-Teile | mikroverkapseltes Peroxid ²⁾ |
| 10 Gew.-Teile | stabile Mikrohohlkörper, Korngröße 20—70 µm, Schüttgewicht: 0,21 g/cm ³ |
| 100 Gew.-Teile | Talkum |
| 20 Gew.-Teile | Schwerspat |
| 20 Gew.-Teile | Feintalkum. |

¹⁾ und ²⁾ Siehe Tabelle 1.

| | Mischungs-Nr. 1 | Mischungs-Nr. 2a + 2b |
|--|-----------------|-----------------------|
| 5 Glasperlen ³⁾ (Vol.-Teile) | 35 | — |
| Mikrohohlkörper ⁴⁾ (Vol.-Teile) | — | 35 |
| Quarzsand 0,1—0,3 mm (Vol.-Teile) | 200 | 200 |
| 10 Drehzahl der Mischwerkzeuge | 10 UpM | 10 UpM |
| Mischzeit | 30 Min. | 30 Min. |

¹⁾, ²⁾, ³⁾, ⁴⁾ Siehe Tabelle 1.

Die Drehzahlen der Mischwerkzeuge wurden deshalb erniedrigt, um sicherzustellen, daß bei Mischungsansatz Nr. 1 keine Mikrokapseln zerstört werden.

Die Mischungsansätze Nr. 1 und 2a wurden in 20 Aluminiumdosen gefüllt und verschlossen. Der Mischungsansatz Nr. 2b wurde in einen Glaszylinder gleichen Durchmessers wie die Aluminiumdosen eingebracht und auf die Massenoberfläche ein Metallstempel mit 57,75 g aufgesetzt. Das Gewicht des Metallstempels entsprach der Gewichts Differenz, die sich aus dem unterschiedlichen Gewicht der gleichen Glasperlen- und Mikrohohlkörpervolumina ergibt. Die Lagerungsteste lieferten folgende Ergebnisse:

Spachtelmasse 2

Die Rezeptur der Spachtelmasse 1 wurde in der Weise abgeändert, daß anstelle der 10 Gewichtsteile 45 Mikrohohlkörper 40 Gewichtsteile an Talkum eingesetzt wurden.

Beide Spachtelmassen wurden mit einem Metallspachtel unter normalem Spachteldruck von Hand in einer möglichst gleichen Schichtstärke auf ein entfettetes Aluminiumblech aufgespachtelt. In einer 2. Prüfung 50 wurden die Spachtelmassen in einem Auftragsrahmen in einer Stärke von 80—100 µm auf entfettete Stahlbleche aufgetragen. Die Spachtelmasse Nr. 1, die erfindungsgemäß stabile Mikrohohlkörper enthielt, war nach 30 55 Minuten sowohl auf dem Aluminium- als auch auf dem Stahlblech so angehärtet, daß die Oberflächen mit Sandpapier zu schleifen waren. Das Sandpapier setzte sich dabei nicht zu. Nach weiteren 10 Minuten war die Spachtelmasse Nr. 1 auf beiden Flächen durchgehärtet. 60 Die Spachtelmasse Nr. 2 war nach 30 Minuten auf beiden Flächen noch weich und plastisch und veränderte diesen Zustand auch nach weiteren 120 Minuten nicht. Sie war nach einem Tag noch weich.

Durch diesen Vergleich wird die erfindungsgemäße 65 Funktion der stabilen Mikrohohlkörper als Schutzhilfensprengmittel, die unter mechanischen und/oder physikalischen Kräften als Mahl- und Reibkörper wirken, unter Beweis gestellt. Die mikroskopischen

Untersuchungen zeigten, daß die Mikrohohlkörper nicht zerstört waren.

Beispiel 4

Es wurde eine Klebedübelmasse folgender Zusammensetzung hergestellt:

- 100 Gew.-Teile Reaktionsharzlösung ¹⁾
- 5 Gew.-Teile mikroverkapseltes N,N-Dimethyl-p-toluidin
- 20 Gew.-Teile mikroverkapseltes Peroxid, 40%ig, Korngröße: Korngröße: < 400 µm
- 10 Gew.-Teile Mikrohohlkörper, Korngröße 20–70 µm
- 265 Gew.-Teile Mikrohohlkörper, Korngröße 70–250 µm.

+) Ungesättigtes Polyesterharz, 60%ig in 1,3-Butandiol-dimethacrylat, Viskosität ca. 1400 cP, Säurezahl 24.

Diese Klebedübelmasse wurde in ein von Bohrstaub gesäubertes Bohrloch aus Beton Bn 350 eingebracht. Das Bohrloch hatte eine Schraubentiefe von 10 d. In das Klebedübelmassenbett wurde eine Schraube M 10 mittels Bohrmaschine 8 d tief eingedreht. Nach 10 Minuten konnte die Schraube mit einem Losbrechmoment (L_{MB}) von 400 cm kp gelöst und ausgeschraubt werden. Es wurde ein paßgenaues Gegengewinde produziert. Anschließend wurde die Schraube nochmals eingedreht und zwar auf 10 d und mit einem Anzugsmoment (L_{MA}) von 400 cm kp angezogen. Nach 60 Minuten konnte die Schraube mit einem Losbrechmoment (L_{MB}) von 500 cm kp gelöst werden. Somit lag das Losbrechmoment (L_{MB}) 25% über dem Anzugsmoment (L_{MA}) und erfüllte damit mehr als die Praxisforderungen $L_{MB} \geq 1,2\text{-fache } L_{MA}$.

Das Bohrloch wurde vertikal aufgeschnitten, und es konnten einwandfreie Gewindesteigungen, die aus der erfindungsgemäßen Klebedübelmasse produziert wurden, festgestellt werden. Die mikroskopischen Untersuchungen der Gewindestege zeigten, daß keine spürbare Zerstörung der stabilen Mikrohohlkörper eingetreten war.

Beispiel 5

Folgende Polysulfid-Dichtungsmassen wurden in einem Planetenmischer hergestellt:

| | Dichtungsmassen | |
|--|-----------------|---------|
| | Nr. 1 | Nr. 2 |
| Rohstoffe | | |
| Polysulfidpolymer (Gew.-Teile) | 100 | 100 |
| Weichmacher (Gew.-Teile) | 50 | 50 |
| Kreide (Gew.-Teile) | 30 | 50 |
| Titandioxid (Gew.-Teile) | 30 | 30 |
| Schwefel (Gew.-Teile) | 0,2 | 0,2 |
| Thixotropiermittel (Gew.-Teile) | 3,8 | 3,8 |
| Mikroverkapseltes Bleidioxid 50%ig, in Weichmacher, Korngröße: < 300 µm (Gew.-Teile) | 15 | 15 |
| Mikrohohlkörper, Korngröße: < 300 µm (Gew.-Teile) | 40 | — |
| Drehzahl der Mischwerkzeuge | 30 UpM | 30UpM |
| Mischzeit | 10 Min. | 10 Min. |

Bei der Dichtungsmasse Nr. 2 wurde nach dem Mischvorgang eine schwache Braunfärbung beobachtet, während die Dichtungsmasse Nr. 1 dies nicht zeigte. Diese Braunfärbung ist auf einen partiellen Mikrokapselfbruch, wobei Bleidioxid als Härter ausfloß, zurückzuführen.

Beide Polysulfid-Dichtungsmassen wurden anschließend über eine Mikrokapselfzerstörungsvorrichtung, die aus einem Zerkacker und einer Transportschnecke bestand, gepreßt. Die Dichtungsmasse Nr. 1 trat homogen braun aus der Spritzdüse und war nach ca. 90 Minuten durchgehärtet, während die Dichtungsmasse Nr. 2 nur braune Streifen nach dem Aktivieren zeigte und nach 12 Stunden noch nicht durchgehärtet war.

Der Zusatz an stabilen Mikrohohlkörpern in der Dichtungsmasse Nr. 1 demonstriert die stark unterstützende Schutzhüllensprengmittelfunktion derselben auch in einer Mikrokapselfzerstörungsvorrichtung. Ferner zeigt die Dichtungsmasse Nr. 2, daß die mechanisch arbeitenden Mikrokapselfzerstörungsvorrichtungen die Forderungen der Praxis bis heute noch nicht erfüllen.

Beispiel 6

In einem Planetenmischer wurden folgende Epoxidharzklebstoffe hergestellt:

| | Klebstoff | |
|---|-----------|---------|
| | Nr. 1 | Nr. 2 |
| Rohstoffe | | |
| Epoxidharz-Mikrokapseln*) | | |
| Korngröße: < 200 µm (Gew.-Teile) | 120 | 120 |
| Polyamidoamin (Härter) (Gew.-Teile) | 100 | 100 |
| Mikrohohlkörper, Korngröße: < 100 µm (Gew.-Teile) | 30 | — |
| Drehzahl der Mischwerkzeuge | 100 UpM | 100 UpM |
| Mischzeit | 15 Min. | 15 Min. |

*) Rot eingefärbt.

Beide Klebstoffmischungen wurden 24 Stunden stehengelassen. Bei Klebstoff Nr. 2 ist nach diesem Zeitraum ein Viskositätsanstieg und eine schwache Mikrokapselfsedimentation feststellbar. Der erfindungsgemäße Klebstoff Nr. 1 zeigte diese Erscheinungen nicht. Beide Klebstoffe wurden dann auf sandgestrahlte Prüfbleche mit einer Klebefläche von 10 cm² aufgespachtelt und je 2 Klebeflächen aufeinandergelegt. Nach 48 Stunden lieferte der Klebstoff Nr. 1 eine Zugschersfestigkeit von 60 kp/cm², während der Klebstoff Nr. 2 nur eine solche von 20 kp/cm² lieferte. In der Bruchfläche der mit Klebstoff Nr. 2 verklebten Prüfbleche waren noch weiche, nicht vernetzte Klebstoffnester zu ermitteln. Die mikroskopische Untersuchung ergab, daß nur etwa 50% der Epoxidharz-Mikrokapseln zerstört waren. Dagegen war der Klebstoff Nr. 1 durch den Gehalt an Mikrohohlkörpern voll aktiviert worden.

Beispiel 7

Es wurde eine härtbare Knetmasse nach folgender
Vorschrift hergestellt:

In einem Planetenmischer, mit einer Mischgeschwin-
digkeit von 50 UpM, wurden nachstehende Bestandteile
zusammengemischt:

- 100 Gew.-Teile UP-Harz, 60%ig in Neopentylglykoldi-
methacrylat, Säurezahl: 28, Viskosität: 2700 cP
- 2 Gew.-Teile Magnesiumoxid
- 3 Gew.-Teile Pfropfcopolymer aus Polyäthylen und
Methacrylsäure, Methacrylsäuregehalt: 15%

- 5 Gew.-Teile kolloidale Kieselsäure
- 10 Gew.-Teile stabile Mikrohohlkörper < 70 µm
- 80 Gew.-Teile stabile Mikrohohlkörper < 200 µm
- 10 Gew.-Teile Titandiod
- 5 10 Gew.-Teile mikroverkapseltes Peroxid, 40%ig
Korngröße: < 200 µm.

10 Diese Mischung dickte innerhalb 24 Stunden so ein,
daß eine knetbare Masse entstand, die keine Oberflä-
chenklebrigkeit zeigte. Wurde die Knetmasse zwischen
den Fingern oder auf einem Knetbrett geknetet, so
wurde sie innerhalb 60 Sekunden durch den Knetvor-
gang aktiviert. Die aktivierte Masse war nach 12
Stunden durchgehärtet.